

M-1+

PCT/JP99/04455

16.09.99

4 日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 01 OCT 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 4月30日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第124523号

出願人  
Applicant(s):

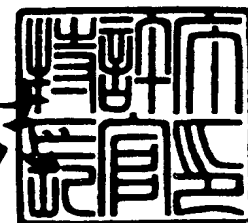
住友化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山佐平



出証番号 出証特平11-3058575

【書類名】 特許願

【整理番号】 P150304

【提出日】 平成11年 4月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明の名称】 ポリウレタン組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 木村 健治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 福田 加奈子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 肥後 睦子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 三宅 邦仁

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第235710号

【出願日】 平成10年 8月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

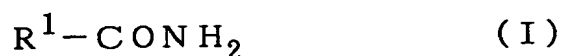
【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 ポリウレタン組成物  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類

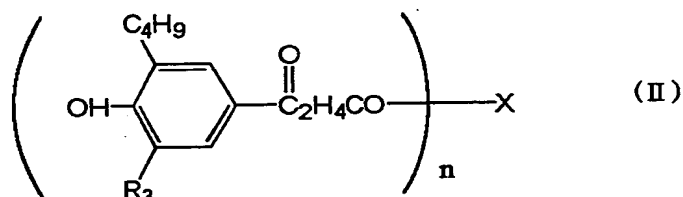


(式中、 $R^1$ は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

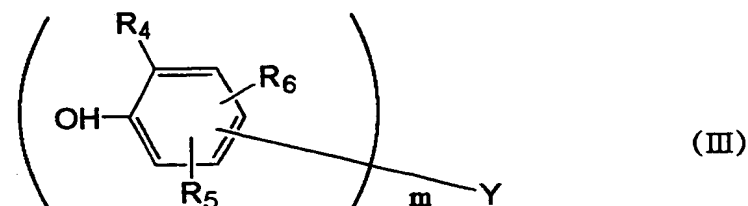
を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物。

【請求項 2】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の組成物。



( $R_3$ は、炭素数1~8のアルキル基を示す。 $n$ は、1~4の整数を、 $X$ はヘテロ原子および/または環状基を含んでも良い $n$ 個の炭素数1~18のアルコール残基を表す。)



( $R_4$ は、炭素数1~8のアルキル基を、 $R_5$ 、 $R_6$ は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~18のアルキル基を、 $m$ は1~3の整数を表す。 $Y$ は $m$ 個の基を表し、 $m$ が1の場合は水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~18のアルキル基を、 $m$ が2の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数1~4のアルキリデン基を、 $m$ が3の

場合はイソシアヌル酸-N,N'-N''-トリメチレン基または1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

【請求項3】

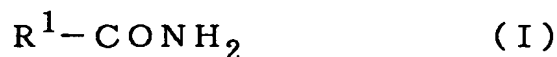
アミド類が、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類

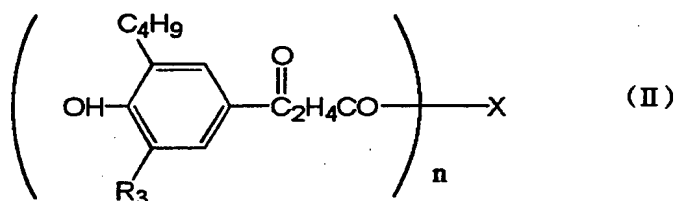


(式中、 $R^1$ は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

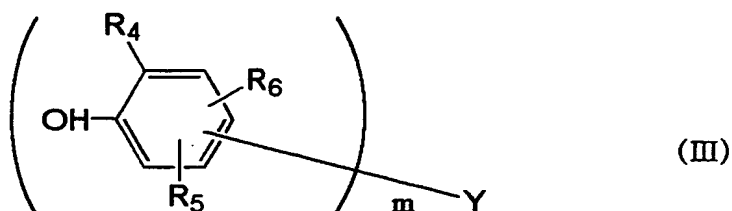
を配合することを特徴とするポリウレタンの変着色防止方法。

【請求項5】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の方法。



( $R_3$ は、炭素数1~8のアルキル基を示す。 $n$ は、1~4の整数を、 $X$ はヘテロ原子および/または環状基を含んでも良い $n$ 個の炭素数1~18のアルコール残基を表す。)



( $R_4$ は、炭素数1~8のアルキル基を、 $R_5$ 、 $R_6$ は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~18のアルキル基を、 $m$ は1~3の整数を表す。 $Y$ は $m$ 個の基を表し、 $m$ が1の場合は水素原子または

ヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1~18 のアルキル基を、m が 2 の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数 1~4 のアルキリデン基を、m が 3 の場合はイソシアヌル酸-N,N'-N''-トリメチレン基または 1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

【請求項 6】

アミド類が、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 または 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン組成物関し、詳しくは、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

ポリウレタンは、通常ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物の重付加反応によって得られるが、弾力性のある優れた物性を有しているため、繊維、フィルム、フォーム、皮革、塗料、接着剤など多くの分野で使用されている。

しかしながら、ポリウレタンは、酸化窒素性ガス等により、変着色しやすいことが知られており、特に、ポリウレタンが繊維を目的として製造される場合には、衣料に供される等の日常の使用によって着色や変色が起こることから、高い変着色防止性が望まれていた。

またポリウレタンは、熱によっても変着色しやすいことが知られており、製造工程、加工工程に等における熱履歴により黄変がおこることから、熱による変着色防止性も望まれていた。

【0 0 0 3】

ポリウレタンの酸化窒素性ガス、熱等による変着色を防止する組成物として、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物が提案されている(特許公報 2 6 2 5 5 0 8 号)。

しかしながら、酸化窒素性ガスに対する変着色防止性が不充分であるのみならず熱に対する変着色防止性も不充分であるという問題があった。

#### 【0004】

またポリウレタンの酸化窒素性ガス等による変着色を防止する組成物として、アミド類を配合せしめた組成物(特開昭46-27874号公報)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合せしめた組成物(特公平6-35538号公報)等が提案されている。しかしながら前者の組成物は、熱により変着色するという問題が、後者の組成物は、酸化窒素性ガス等に対する変着色防止性が不充分であるという問題があった。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

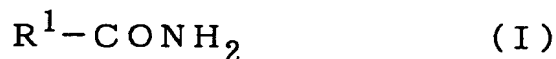
このような状況下に本発明者らは、酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても、優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物において、セミカルバジド系化合物の代わりに特定のアミド類を用いるすなわちヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を組み合わせることにより、意外にも酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても優れた変着色防止効果を示すポリウレタン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0006】

すなわち本発明は、ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式(I)で示されるアミド類



(式中、 $R^1$ は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とする変着色防止性に優れたポリウレタン組成物を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用されるポリウレタンは、特に限定はなく、通常の方法によって得られたものでも良い。例えば、末端ヒドロキシ基を2以上有する重合体（ポリヒドロキシ重合体）、特にポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール等と有機ジイソシアネート化合物とを重合し、末端に有機イソシアネート基を有する中間重合体（プレポリマー）を得、得られた中間体を不活性溶媒に溶解させた後、多官能性水素化合物を加えて鎖伸長することにより得られる。

## 【0008】

ここでポリヒドロキシ重合体としては、例えばポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール等が挙げられる。

またポリエステルグリコールとしては、例えばコハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き炭素数2～10程度の脂肪族ジカルボン酸の少なくとも1種とエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるものが挙げられる。ポリエステルグリコールには、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキシ安息香酸の如き芳香族ジカルボン酸が共重合成分として用いたものもやポリカプロラクトンポリエステル等の環状エステルの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオールなども含まれる。

## 【0009】

また有機ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシナネート(HDI)、1,4-フェレンジイソシアネート(HDI)、1,4-フェレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシナネート(XDI)などの少なくとも1種が使用されるが、好ましいジイソシアネートは、TDI、MDI、HDI、HMDI、XDIなどである。



## 【0010】

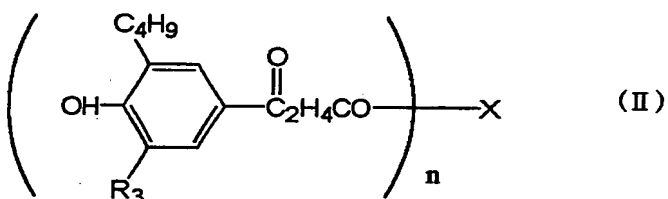
多官能性水素化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヒドラジンの如きジアミン、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールの如きジオール、水、ジヒドラジド、カーボンジヒドラジド、 $\beta$ -アミノプロピオン酸ヒドラジドの如きヒドロキシド等が挙げられる。

重合反応の際に使用される不活性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド等の極性溶媒が挙げられる。

## 【0011】

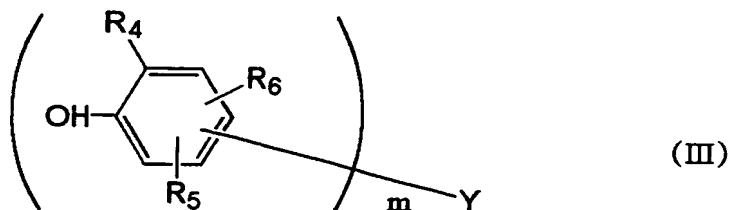
本発明は、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤と前記一般式(I)で示されるアミド類を配合してなることを特徴とするものであるが、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば下記一般式(II)又は(III)で示される化合物群から選ばれる少なくとも1種フェノール系酸化防止剤が挙げられる。

## 【0012】



( $\text{R}_3$ は、炭素数1~8のアルキル基を示す。 $n$ は、1~4の整数を、 $\text{X}$ はヘテロ原子および/または環状基を含んでも良い $n$ 個の炭素数1~18のアルコール残基を表す。)

## 【0013】



( $\text{R}_4$ は、炭素数1~8のアルキル基を、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ は、それぞれ独立に水素原

子またはヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1~18 のアルキル基を、 $m$  は 1~3 の整数を表す。 $Y$  は  $m$  価の基を表し、 $m$  が 1 の場合は水素原子またはヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1~18 のアルキル基を、 $m$  が 2 の場合はイオウ原子、酸素原子または炭素数 1~4 のアルキリデン基を、 $m$  が 3 の場合はイソシアヌル酸- $N,N'$ - $N''$ -トリメチレン基または 1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表す。)

【0014】

ここで、式 (II) で示されるフェノール系酸化防止剤における  $R_3$  は、炭素数 1~8 のアルキル基を表すが、かかるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、 $i$ -プロピル、ブチル、 $t$ -ブチル、 $t$ -アミル、 $t$ -オクチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、 $t$ -ブチルである。 $C_4H_9$  は  $t$ -ブチルであることが好ましい。

また、 $X$  は、ヘテロ原子および／または環状基を含んでいても良い  $n$  価の炭素数 1~18 のアルコール残基を表すが、アルコール残基とは、アルコールの  $OH$  を除いた部分を示す。ヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、イオウ原子等が挙げられ、環状基としては、例えば 2,4,6,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

$X$  の代表例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、2 エチル-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、オクタデシルアルコール等の 1 価アルコールの残基、エチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2'-チオジエタノール、3,9-ビス-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8-テトラスピロ [5.5] ウンデカン等の 2 価のアルコールの残基、グリセリン、 $N,N'$ - $N''$ -トリヒドロキシエチルイソシアヌル酸等の 3 価のアルコール残基、ペンタエリスリトール等の 4 価のアルコール残基などが挙げられる。

【0015】

式 (II) で表されるフェノール系酸化防止剤の代表例としては、例えば  $n$ -オクタデシル 3- (3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、3,9-ビス (2-(3-(3- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -プロピオニルオキ

シ-1,1-ジメチルエチル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ (5·5) ウンデカン、トリエチレングリコール ビス (3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス (メチレン (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) メタン、トリス [2-(3'5'-)-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロ-シンナモイロキシル) エチル] イソシアヌレート等が挙げられる。中でも *n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス (2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ (5·5) ウンデカン、テトラキス (メチレン (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) メタン、トリス [2-(3'5'-)-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロ-シンナモイロキシル) エチル] イソシアヌレート等が好ましく使用される。

## 【0016】

また、式 (III) で示されるフェノール系酸化防止剤における  $R_4$  は、炭素数 1～8 のアルキル基を表すが、かかるアルキル基としては、前記と同様の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、*t*-ブチルである。

$R_5$ 、 $R_6$  は、それぞれ独立に水素原子またはヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1～18 のアルキル基を表すが、ヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1～18 のアルキル基としては、前記と同様の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基の他に、例えばオクチルチオメチレン、2-エチルヘキシルチオメチレン、N, N'-ジメチルアミノメチレン等が挙げられる。

## 【0017】

Y は *m* 価の基を表し、*m* が 1 の場合には水素原子またはヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1～18 のアルキル基を、*m* が 2 の場合にはイオウ原子、酸素原子または炭素数 1～4 のアルキリデン基を、*m* が 3 の場合はイソシアヌル酸-N, N'-N''-トリメチレン基または 1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基を表すが、ヘテロ原子を含んでいても良い炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば前記と同様のものが挙げられる。また炭素数 1～4 のアルキリデン基としては、メチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン等が挙げられる。

Yは、水素原子、メチレン基、ブチリデン基、硫黄原子、1,3,5-トリメチルベンゼン-2,4,6-トリメチレン基等があることが好ましい。

## 【0018】

式(III)で示されるフェノール系酸化防止剤の代表例としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)イソシアネート等が挙げられる。なかでも1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)イソシアネート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が好ましく使用される。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常0.05重量部から5重量部程度である。

## 【0019】

(B)の前記一般式(I)で示されるアミド類における $R^1$ は、炭素数12~21のアルキル基を表し、例えばドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エコシル、ヘニコシル基などが挙げられる。

好ましいアミド類(I)の代表例としては、例えばベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。なかでも $R^1$ が炭素数18~21のアルキル基であるもの

を使用することがとりわけ好ましく、耐水抽出性等にも優れるので、例えば染色工程を経る繊維用ポリウレタン分野などにおいては特に有利となる。

アミド類(I)は、2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常0.01重量部から10重量部である。ポリウレタンに対する脂肪酸アミドの配合量が0.01重量部未満であると、その効果が充分ではなくなる傾向にあり、一方、10重量部を超えても配合量に見合う効果が得られず経済的に好ましくない。

#### 【0020】

また本発明においては、必要に応じて、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、トリアジン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤、セミカルバジド系化合物等の安定剤、更には、顔料、染料、充填剤等の配合剤を配合することもできる。

#### 【0021】

紫外線吸収剤の具体例としては、次のようなものをあげることができる。

2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-ヘキサデシル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチル 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾト

リアゾール、メチル 3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-オクチルオキシフェノールなど。

【0022】

ヒンダートアミン系光安定剤の具体例としては、次のようなものを挙げることができる。

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}、ポリ[(6-モルホリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル){(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジンとの重縮合物、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンと1,2,3,4-

ブタンテトラカルボン酸との重縮合物、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなど。

#### 【0023】

ベンゾフラノン系安定剤としては、例えば、5, 7-ジ-*t*-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンなどが挙げられる。

セミカルバジド系化合物としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジ-*i*-プロピルセミカルバジド)、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -(*p*-キシリレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、1, 4-シクロヘキシレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)などが挙げられる。

#### 【0024】

各種の安定剤、配合剤をポリウレタンに配合する方法としては、製造工程の任意の段階で配合できる。例えば、直接、ポリウレタンに添加もしくは、その原料に加えても良く、また、溶媒を使用する場合には、あらかじめ少量の溶媒に分散もしくは、溶解させて加えることもできる。望ましくは、プレポリマーの鎖伸長剤との反応終了後に配合することが好ましい。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、ポリウレタンにフェノール系酸化防止剤とアミド類(I)を配合することにより、 $\text{NO}_x$ ガス等のガス着色や、熱着色等の変着色性に優れるポリウレタン組成物が得られるので、弾性糸、フィルム、フォーム、塗料、接着剤等の分野で有利に用いられる。とりわけ、弾性糸として用いられる場合に、その効果はより顕著である。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0027】

[配合]

ポリウレタン

100重量部

供試安定剤

別表参照

A0-1 : 3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオ  
ニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5・5]  
ウンデカン

A0-2 : 1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルーベンジル)イソ  
シアネート

B-1 : ベヘン酸アミド

B-2 : ステアリン酸アミド

C-1 : 1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)

D-1 : 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニ  
ル]-ベンゾトリアゾール

【0028】

実施例 1 : ポリウレタンの耐NO<sub>x</sub>変着色性

30mmΦの単軸押出機を用い、下記表 1 の配合物を185℃で溶融混練してペレッ  
ト化した。得られたペレットを、650ppmのNO<sub>x</sub>ガスに1時間曝露し、曝露後の黄  
変度を次の2段階に分けて耐NO<sub>x</sub>変着色性を評価した。結果を表 1 に示す。

○ : 黄変なし    × : 濃黄色

また、得られたペレットを150℃のオーブンで3時間エージングを行い、エー  
ジング後の色相を観察し、着色度により、耐熱変着色性を評価した。結果を表 1  
に示す。

○ : 淡黄色    × : 濃黄色

【0029】

【表 1】

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
A0-1	0.5	0.5	—	—	0.5	—	—	—	0.5



A0-2	-	-	0.5	0.5	-	0.5	-	-	-
B-1	0.5	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-
B-2	-	0.5	-	0.5	-	-	-	0.5	-
C-1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
黄変度	○	○	○	○	×	×	○	○	×
熱着色	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0030】

## 実施例 2 ポリウレタンの染色工程での耐抽出性

30mmφの単軸押出機を用い、下記表2の配合物を185℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレット5gと、界面活性剤アボランIW（バイエル社製）を1%添加したpH5の水溶液100mlをステンレス容器に入れ密閉し、120℃で2時間抽出を行った。抽出を行ったペレットの耐抽出性は、650ppmのNOxガスに1時間曝露し、曝露後の黄変度から評価した。黄変度は次の3段階に分けて評価した。結果を表2に示す。

○：黄変なし、△：淡黄色、×：濃黄色

黄変しないものは、耐抽出性に優れることを意味する。

【0031】

【表2】

	実施例	比較例	
安定剤	1	1	2
A0-1	0.5	0.5	0.5
B-1	0.1	-	-
C-1	-	0.1	-
D-1	0.5	0.5	0.5
黄変度			
抽出前	○	△	×
抽出後	○	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても、優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を提供する。

【解決手段】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 $R^1$ は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社



...